

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-054735

(43)Date of publication of application : 05.03.1993

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
C01G 1/00  
C01G 29/00  
// H01B 12/04

(21)Application number : 03-213850

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 26.08.1991

(72)Inventor : KIKUCHI SUKEYUKI  
MIMURA MASANAO

## (54) MANUFACTURE OF CERAMIC SUPERCONDUCTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the manufacture of ceramic superconductors capable of obtaining Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramic superconductor adaptable to magnets and cables, etc., and demonstrable of an excellent  $J_c$  characteristic.

CONSTITUTION: A complex is formed by compounding a member composed of a  $\text{Bi}_2\text{-Sr}_2\text{-Ca}_2\text{-Cu}_3\text{-O}_x$  superconductor raw material and a member consisting of metal, and degressive processing and heat treatments are repeatedly made plural times to the complex, obtaining a ceramic superconductor. In heat treatments except the final one of the heat treatments, one time is made a heat treatment for retaining the partial fusion temperature of the superconductor raw material, and the rest is made heat treatments made at temperature below the partial fusion temperature of the superconductor raw material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-54735

(43)公開日 平成5年(1993)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		
C 0 1 G 1/00		S 7202-4G		
29/00	Z A A	7202-4G		
// H 0 1 B 12/04	Z A A	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-213850

(22)出願日 平成3年(1991)8月26日

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 菊地 祐行  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内

(72)発明者 三村 正直  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 セラミックス超電導体の製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、マグネット、ケーブル等に適用することができ、優れたJc特性を発揮できるBi-Sr-Ca-Cu-O系セラミックス超電導体を得ることができるセラミックス超電導体の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】Bi<sub>2</sub>-Sr<sub>2</sub>-Ca<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>-O<sub>x</sub>系超電導体原料からなる部材と金属からなる部材とを複合化して複合体を形成し、該複合体に減面加工および熱処理を複数回繰り返して行いセラミックス超電導体を得るセラミックス超電導体の製造方法において、前記熱処理のうち最終に行う熱処理を除く熱処理が、1回が前記超電導体原料の部分熔融温度に保持する熱処理、その他が前記超電導体原料の部分熔融温度以下の温度で行う熱処理であることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Bi}_2 - \text{Sr}_2 - \text{Ca}_2 - \text{Cu}_3 - \text{O}_x$ 系セラミックス超電導体原料からなる部材と金属からなる部材とを複合化して複合体を形成し、該複合体に減面加工および熱処理を複数回繰り返して行いセラミックス超電導体を得るセラミックス超電導体の製造方法において、前記熱処理のうち最終に行う熱処理を除く熱処理が、1回が前記超電導体原料の部分熔融温度に保持する工程を含む熱処理、その他が前記超電導体原料の部分熔融温度以下の温度で行う熱処理であることを特徴とするセラミックス超電導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マグネット、ケーブル等に適用可能なセラミックス超電導体の製造方法に関し、特にJc（臨界電流密度）特性に優れた $\text{Bi}_2 - \text{Sr}_2 - \text{Ca}_2 - \text{Cu}_3 - \text{O}_x$ 系セラミックス超電導体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、Y-Ba-Cu-O系、(Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系等のように液体窒素温度を超えるTc（臨界温度）を有するセラミックス超電導体が知られている。このようなセラミックス超電導体を例えば、マグネット、ケーブル等に適用するべく種々の形状に成型することが検討されている。

【0003】例えば、上記セラミックス超電導体を線材に作製する方法としては、金属シース法が用いられている。この方法は、超電導体となるセラミックス原料を金属パイプ内に充填してビレットを形成し、これに減面加工を施して所望形状・所望寸法の複合線材とし、その後この複合線材に熱処理を施してセラミックス超電導体とするものである。

【0004】得られる線材の形状としては、断面が円形、楕円形、多角形等のもの、テープ状、あるいは線材を複数本束ねてなる多芯線材、さらに金属シース内部にセラミックス超電導体が同心円状、または渦巻状に多層配置された多層線材等が挙げられる。

【0005】減面加工としては、押し出し、圧延、スウェーjing、引き抜き等従来の塑性加工法がそのまま適用され、得られる線材の形状に応じて適宜選択される。

【0006】金属シースの材質としては、熱伝導性、電気伝導性に優れた材料、例えばAg、Ag合金、Cu、Cu合金等が適用できる。この中で、酸素透過性が優れるAg、Ag合金を用いることが好ましい。

【0007】 $\text{Bi}_2 - \text{Sr}_2 - \text{Ca}_2 - \text{Cu}_3 - \text{O}_x$ 系（以下、 $\text{Bi}-2223$ 系と省略する）超電導体をAgシース内に充填したAgシース線材に塑性加工と熱処理とを繰り返して施してなるセラミックス超電導体は、より高いJc特性を発揮することが明らかになってい

る。また、この場合、圧延加工、プレス加工等のように圧縮を主体とした塑性加工を行うことにより、結晶方位を所望方向に配向させることができ、Jcをさらに向上させることが明らかになっている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のセラミックス超電導体の製造方法によれば、熱処理はセラミックス原料の融点以下の温度で行なうため、そのJc値が $10000 \text{ A/cm}^2$ 程度が限界であり、例えばマグネット、ケーブル等への適用が阻害されてしまう。

【0009】本発明はかかる点に鑑みてなされており、マグネット、ケーブル等に適用することができ、優れたJc特性を発揮できる $\text{Bi}_2 - \text{Sr}_2 - \text{Ca}_2 - \text{Cu}_3 - \text{O}_x$ 系セラミックス超電導体を得ることができるセラミックス超電導体の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $\text{Bi}_2 - \text{Sr}_2 - \text{Ca}_2 - \text{Cu}_3 - \text{O}_x$ 系セラミックス超電導体原料からなる部材と金属からなる部材とを複合化して複合体を形成し、該複合体に減面加工および熱処理を複数回繰り返して行いセラミックス超電導体を得るセラミックス超電導体の製造方法において、前記熱処理のうち最終に行う熱処理を除く熱処理が、1回が前記超電導体原料の部分熔融温度に保持する工程を含む熱処理、その他が前記超電導体原料の部分熔融温度以下の温度で行う熱処理であることを特徴とするセラミックス超電導体の製造方法を提供する。

## 【0011】

【作用】本発明のセラミックス超電導体の製造方法は、熱処理のうち最終に行う熱処理を除く熱処理を1回がセラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する熱処理、その他がセラミックス超電導体原料の部分熔融温度以下の温度で行う熱処理としている。

【0012】セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する熱処理を施すことにより、セラミックス超電導体の密度が向上する。また、異相の発生が抑えられ、セラミックス超電導体の結晶方位が所望方向に配向され、これによりJc特性の向上したセラミックス超電導体が得られる。

## 【0013】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】まず、超電導体となしうる $\text{Bi}-2223$ 系原料および金属からなる複合ビレットを作製する。その方法は、従来の方法がそのまま適用できる。例えば、酸化物、炭酸塩等のような一次原料粉を $\text{Bi}-2223$ 系原料の組成となるように配合し充分に混合して混合粉を得て、この混合粉を仮焼成して仮焼成体を形成し、この仮焼成体を粉砕して $\text{Bi}-2223$ 系原料粉を得る。あるいは、一次原料粉を加熱・熔融して融液とし、これを凝固させ塊状体を得て、この塊状体を粉砕して $\text{Bi}-$

3

2223系原料粉を得る。このようにして得られたBi-2223系原料粉を金属パイプ内に充填する。その充填方法としては、タップ充填方法、原料粉を圧粉成型、CIP成型して金属パイプ内に挿入する方法、あるいは、原料粉を圧粉成型、CIP成型して得られた成型体を焼結し、この焼結体を金属パイプ内に挿入する方法等が挙げられる。また、一次原料粉を加熱・熔融して融液とし、この融液を直接金属パイプ内に鑄込んで複合ビレットを作製してもよい。

【0015】このようにして作製された複合ビレットを所望形状、所望寸法に塑性加工する。ここで、塑性加工としては、通常行われるスウェーjing、押出、引拔、圧延、プレス等の減面加工が挙げられる。特に、テープ状のセラミックス超電導体を得る場合は圧延加工またはプレス加工が好ましい。この場合、複合ビレットに直接圧延加工またはプレス加工を施してもよいが、圧延加工またはプレス加工の前に例えばスウェーjing加工、押出加工等を施してもよい。

【0016】次いで、減面加工された複合ビレットに第1の中間熱処理(H1)を施す。次に、これに再度圧延加工またはプレス加工を行い、さらに第2の中間熱処理(H2)を施す。このようにして複合ビレットに順次減面加工と熱処理とを繰り返して施し、最終熱処理を施してセラミックス超電導体を作製する。ここで、中間熱処理の条件としては、中間熱処理(H1)、(H2)、

(H3)、…(Hx)のうち、いずれかの熱処理を前記セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する工程を含む熱処理とする。この熱処理は、セラミックス超電導体原料がBi2223系である場合、850~880℃程度の温度で行う。また、その温度における保持時間には特に制約はないが、保持時間があまり長いと得られるセラミックス超電導体に異相が多く発生するため約2~10分程度であることが好ましい。また、この熱処理は、部分熔融温度に所定の時間保持した後に、連続してそのセラミックス超電導体原料の凝固温度で保持してもよい。また、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する熱処理を1回としたのは、この熱処理を2回以上行うと得られるセラミックス超電導体に異相が発生し、Jc特性を悪化させるからである。なお、中間熱処理のうち、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する熱処理以外の熱処理は、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度以下の温度で行う。

4

【0017】本発明において得られるセラミックス超電導体の形状としては、単芯線材のほか、多芯線材あるいは多層線材でもよい。

【0018】実施例1

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuOのそれぞれの一次原料粉をモル比でBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.6:0.4:2:2:3となるように配合し十分に混合し、大気中で800℃×50時間仮焼成し、得られた仮焼成体を粉碎して平均粒径が約5μmである仮焼粉を作製した。

【0019】この仮焼粉をCIPにより外径約15mmφの円柱状体に成型した後、あらかじめ機械加工された外径25mmφ、内径15mmφAgパイプ内に挿入して複合ビレットを作製した。

【0020】この複合ビレットにスウェーjing加工を施して外径を5mmφとした後、圧延加工を施して厚さ0.7mmのテープ線材とした。これに第1の中間熱処理を施した。さらにこれに圧延加工を施して厚さ0.4mmとした後、第2の中間熱処理を施した。次いで、これに圧延加工を施して厚さ0.3mmとした後、第3の中間熱処理を施した。最後に圧延加工を施して厚さ0.2mmに仕上げ、最終熱処理を施してテープ状のセラミックス超電導体を作製した。

【0021】得られたテープ状のセラミックス超電導体について液体窒素温度、0磁場におけるJcおよびセラミックス超電導体の密度(真密度に対する比)、並びにセラミックス超電導体内部の異相の発生状況を調べた。その結果を下記表1に示す。ここで、第1~第3の中間熱処理、および最終熱処理のうち表1中Aと記載したものは大気中、830℃×50時間の熱処理であり、Bと記載したものは上記セラミックス超電導体原料の部分熔融温度である850~880℃で2~10分保持した後、830℃に降温し、その温度で50時間保持する熱処理を表わす。

【0022】また、第1~第3の中間熱処理の回数、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する工程を含む熱処理を行う順序を変えて得られた他の本発明例1~8および比較例1~4についての結果も下記表1に併記する。

【0023】

【表1】

		5	第1中間 熱處理	第2中間 熱處理	第3中間 熱處理	最終 熱處理	密度	異相	J c (A/cm <sup>2</sup> )
本 発 明 例	1	B (850)	A	—	A	92	無	15200	
	2	A	B (850)	—	A	93	無	16900	
	3	A	B (860)		A	93	無	18900	
	4	A	B (870)		A	93	無	17800	
	5	A	B (880)		A	92	少	18400	
	6	A	A	B (860)	A	94	無	18900	
	7	A	B (860)	A	A	94	無	19800	
比 較 例	1	A	A	—	B (860)	82	少	10200	
	2	A	A	—	A	85	無	10500	
	3	A	B (860)	—	B (860)	93	有	5200	
	4	A	B (890)	—	A	94	有	5900	

・表中Bのカッコ内は保持温度を示す。

【0024】実施例2

中間熱処理後に複合ビレットに施す減面加工を20Ton/cm<sup>2</sup>の圧力によるプレス加工とすること以外は実施例1と同様にして本発明例9～16および比較例5～8のテープ状セラミックス超電導導体を作製した。

【0025】得られたテープ状のセラミックス超電導導

体について実施例1と同様にして液体窒素温度、0磁場におけるJcおよびセラミックス超電導体の密度、並びにセラミックス超電導体内部の異相の発生状況を調べた。その結果を下記表2に示す。

30 【0026】

【表2】

		7	8					
		第1中間 熱処理	第2中間 熱処理	第3中間 熱処理	最終 熱処理	密度	異相	J c (A/cm <sup>2</sup> )
本 発 明	8	B (850)	A	—	A	90	無	20500
	9	A	B (850)	—	A	91	無	20100
	10	A	B (860)		A	90	無	21400
	11	A	B (870)		A	90	無	20000
	12	A	B (880)		A	90	少	19900
	13	A	A	B (860)	A	92	無	21100
	14	A	B (860)	A	A	92	無	21800
比 較 例	5	A	A	—	B (860)	75	無	10500
	6	A	A	—	A	72	無	11100
	7	A	B (860)	—	B (860)	92	有	7800
	8	A	B (890)	—	A	91	有	8800

・表中Bのカッコ内は保持温度を示す。

【0027】表1および表2から明らかなように、本発明の方法により得られたセラミックス超電導体（本発明例1～14）は、密度が高く、異相の発生が充分抑えられ、しかもJcが高いものであった。これに対して、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する工程を含む熱処理を最終の熱処理としたもの（比較例1、3、5、7）、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する工程を含む熱処理を施さなかったもの（比較例2、6）、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度に保持する工程を含む熱処理を2回施したもの（比較

例3、7）、セラミックス超電導体原料の部分熔融温度を超える温度に保持したもの（比較例4、8）は、密度、異相の発生、またはJcのいずれかに問題があった。

【0028】

【発明の効果】以上説明した如く本発明のセラミックス超電導体の製造方法は、優れたJc特性を発揮できるBi-2223系セラミックス超電導体を得ることができる。